

6. English Abstract of Japanese Unexamined Patent Publication

No. 1995(Hei 7)-149950 provided by Derwent WPI

1/7/7
DIALOG (R) File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010341639

WPI Acc No: 1995-243724/199532

Rubber compsn. for tyre tread providing wet skid resistance - comprises natural and/or polydiene rubber, inorganic powder and carbon@ black

Patent Assignee: BRIDGESTONE CORP (BRID)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7149950	A	19950613	JP 93298313	A	19931129	199532 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93298313 A 19931129

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7149950	A	6	C08L-007/00	

Abstract (Basic): JP 7149950 A

Rubber compsn. for tyre treads comprises 100 pts. wt. of (A) natural rubber and/or diene-type synthetic rubber with 5-30 pts. wt. (B) powder of inorganic cpds. of formula (I), having particle size of up to 10 microns and 30-100 pts. wt. (C) carbon black, compounded.
 $M_xSiO_2.yH_2O$ (I)

M = oxide or hydroxide of Al, Mg, Ti or Ca; x and y = integers 0-10.

ADVANTAGE - The resin compsn. has improved wet skid resistance while maintaining good workability and abrasion resistance and low heat build-up.

Dwg.0/0

Derwent Class: A11; A12; A95; E37; Q11

International Patent Class (Main): C08L-007/00

International Patent Class (Additional): B60C-001/00; C08K-003/04;
C08L-009/00

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-149950

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 7/00	LBD			
B 60 C 1/00		A 8408-3D		
C 08 K 3/04				
C 08 L 9/00	LAY			

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全6頁)

(21)出願番号	特願平5-298313	(71)出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日	平成5年(1993)11月29日	(72)発明者	木村 重夫 東京都小平市小川東町3-5-5-806
		(72)発明者	矢川 一夫 東京都小平市小川東町3-5-9-509
		(72)発明者	橋本 隆次 東京都小平市小川西町4-7-13-502
		(72)発明者	赤石 康次 埼玉県所沢市中新井4-29-8
		(72)発明者	服部 賢一 東京都小平市小川東町3-5-5-808
		(74)代理人	弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54)【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 加工性、耐摩耗性を低下させることなく、また、低発熱性を維持せしめてウェットスキッド性能を向上させるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。

【構成】 天然ゴム及び／又はジェン系合成ゴム100重量部に対して、下記一般式(1)で表される粒径が10μm以下である少なくとも一つの無機化合物粉体5～30重量部と、カーボンブラック30～100重量部とを配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

M·xSiO₂·yH₂O (1)

(式(1)中のMは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、yは共に0～10の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム100重量部に対して、下記条件を満足する無機化合物粉体5～30重量部と、カーボンブラック30～100重量部とを配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

【条件】 下記一般式(I)で表される少なくとも一つの無機化合物であり、該無機化合物の粒径が10μm以下である無機化合物粉体。

$$M \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O \quad \dots \dots \quad (I)$$

〔式(I)中のMは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、yは共に0～10の整数である。〕

【請求項2】 前記条件において一般式(I)が下記一般式(II)である請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

$$Al_2O_3 \cdot m SiO_2 \cdot n H_2O \quad \dots \dots \quad (II)$$

〔式(II)中のmは1～4の整数であり、nは0～4の整数である。〕

【請求項3】 前記条件において一般式(I)で表される無機化合物が水酸化アルミニウムである請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項4】 前記カーボンブラックが窒素吸着比表面積で6.5m²/g以上で、かつ、ジブチルフタレート吸油量で90c m³/100g以上のカーボンブラックである請求項1～3の何れか一つに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物、特に、ウェット路面上での走行安定性と関係するウェットスキッド性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、タイヤトレッド用ゴム組成物において、ウェットスキッド性能向上させる手段としては、シリカを高充填配合すること、若しくは、ゴムのガラス転移温度(T_g)、すなわち、0°C tan δを高くすること、または、カーボンブラックの粒径を細かくして高充填配合にすることなどが知られている。

【0003】 しかしながら、シリカ高充填配合のタイヤトレッド用ゴム組成物では、作業性(加工性)に問題点があり、ゴムのT_gを高くしたものでは、低温性能の低下と転がり抵抗(ローリングレジスタンス、以下、「RR」と称する)が高くなる点に問題点があり、カーボンブラックの粒径を細かくして高充填配合したものでは、RRが高くなる点に問題点がある。

【0004】 これらの問題点を改良した技術乃至近似した技術としては、例えば、

① 特殊なシリカと練りの工夫でウェットスキッド性能を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物及びその製造

方法(ヨーロッパ特許501227号公報)、

② 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム100重量部に対して、凝固点が-48°C以下である低温性可塑剤10～80重量部と、平均粒径が0.1～1mmである炭化珪素、窒化珪素、及び酸化アルミニウム、珪石の単独又はこれらの混合物5～40重量部とを配合してなるアイスキッド性能の向上に効果があるタイヤトレッド用ゴム組成物(特開平2-135241号公報)、

③ 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム100重量部に対して、凝固点が-40°C以下である低温性可塑剤10～80重量部と、平均粒径が0.01～0.5mmであるアルミナ5～45重量部とを併用配合してなる水上での高摩擦特性を有するタイヤトレッド用ゴム組成物(特開昭60-147450号公報)などが知られている。

【0005】 しかしながら、上記ヨーロッパ特許501227号公報に記載されるタイヤトレッド用ゴム組成物は、作業性(加工性)に問題点があり、上記特開平2-

135241号公報に記載されるタイヤトレッド用ゴム組成物は、耐摩耗性に問題点があり、上記特開昭60-147450号公報に記載されるタイヤトレッド用ゴム組成物は、耐摩耗性及び耐破壊特性に問題点がある。従って、上記従来の技術においては、ウェットスキッド性能等を向上させるために、作業性、耐摩耗性及び低発熱性の少なくとも一つ以上を犠牲にしたものとなっており、これらの特性とウェットスキッド性能とを同時に満足したタイヤトレッド用ゴム組成物が未だ存在しないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、作業性、耐摩耗性を低下させることなく、また、低発熱性を維持してウェットスキッド性能を著しく向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することにある。

【0007】

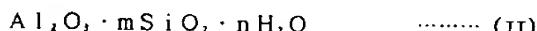
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記従来の問題点を解決するべく鋭意検討の結果、特定の無機化合物粉体及びカーボンブラックを特定量配合すれば上記の問題点を解決でき、上記目的のタイヤトレッド用ゴム組成物を得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム100重量部に対して、下記条件を満足する無機化合物粉体5～30重量部と、カーボンブラック30～100重量部とを配合してなるものである。

【条件】 下記一般式(I)で表される少なくとも一つの無機化合物であり、該無機化合物の粒径が10μm以下である無機化合物粉体。

$$M \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O \quad \dots \dots \quad (I)$$

〔式(I)中のMは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であ

り、 x 、 y は共に0～10の整数である。】前記条件において一般式(I)が下記一般式(II)であることが好ましい。



【式(II)中のmは1～4の整数であり、nは0～4の整数である。】また、前記条件において一般式(I)で表される無機化合物が水酸化アルミニウムであることが好ましい。さらに、前記カーボンブラックが窒素(N_2)吸着比表面積で6.5 m^2/g 以上で、かつ、ジブチルフタレート(DBP)吸油量で90 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上のカーボンブラックであることが好ましい。

【0008】

【作用】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、天然ゴム及び／又はジェン系合成ゴムに対して上記条件を満足する無機化合物粉体及びカーボンブラックを特定量配合することにより構成されるものであり、上記条件及び特定量のカーボンブラックが互いに相乗することにより初めて作業性、耐摩耗性を低下させることなく、また、低発熱性を維持せしめてウェットスキッド性能を著しく向上させることができ、上記条件及びカーボンブラックの配合量を部分的に満足しても本発明の目的は達成されないこととなる（この点に関しては更に実施例等で詳述する）。

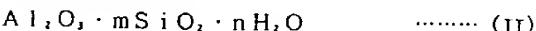
【0009】以下、本発明の内容を説明する。本発明におけるゴム成分は、天然ゴム(NR)及び／又はジェン系合成ゴムである。ジェン系合成ゴムとしては、例えば、ステレンブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)及びこれらの混合物等を使用することができる。

【0010】本発明で用いる無機化合物粉体は、下記条件を満足することが必要である。すなわち、下記一般式(I)で表される少なくとも一つの無機化合物であり、該無機化合物の粒径が10 μm 以下であることが必要である。



【式(I)中のMは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、 x 、 y は共に0～10の整数である。】上記一般式(I)で表される無機化合物は、 x 、 y が共に0である場合には、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物となる。上記一般式(I)で表される無機化合物の具体例としては、アルミナ(Al_2O_3)、水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、酸化マグネシウム(MgO)、チタン白(TiO_2)、チタン黒($\text{TiO}_{2,1}$)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アタバルシャイト($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)等が挙げられる。なお、ケイ酸マグネシウムカルシウム(CaMgSiO_4)、ケイ酸マグネシウム(MgSiO_4)も本発明の無機化合物と同等の効果を発揮するものとなる。

【0011】また、上記一般式(I)は、下記一般式(II)で表される無機化合物又は水酸化アルミニウムであることが好ましい。



【式(II)中のmは1～4の整数であり、nは0～4の整数である。】

上記一般式(II)で表される無機化合物の具体例としては、クレー($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、バイロフィライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ペントナイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等が挙げられる。また、本発明で用いる水酸化アルミニウムは、アルミナ水和物も含むものである。

【0012】上記無機化合物は、その粒径が10 μm 以下、好ましくは、0.05～5 μm 、さらに好ましくは、0.1～3 μm であることが必要である。該無機化合物の粒径が10 μm を越えると、タイヤトレッド用ゴムの耐破壊特性、特に耐摩耗性が極端に悪くなり好ましくない。本発明で用いる特に好ましい無機化合物粉体としては、クレー($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)、アルミナ(Al_2O_3)である。また、本発明で用いる上記特性を有する無機化合物粉体は、単独で又は2以上を混合して用いることができる。なお、上記の条件を満足しない無機化合物粉体、例えば、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる硫化物、硫酸塩及び炭酸塩等の他の構造のものはウェットスキッド性能向上に効果がない。

【0013】本発明で用いる上記特性を有する無機化合物粉体の配合量は、上記ゴム成分100重量部に対して、5～30重量部、好ましくは、10～25重量部である。無機化合物粉体の配合量が5重量部未満であると、ウェットスキッド性能を向上させることができず、30重量部を越えると、耐摩耗性に悪影響を及ぼし好ましくない。

【0014】本発明において用いるカーボンブラックとしては、窒素吸着比表面積で6.5 m^2/g 以上、好ましくは7.0～14.5 m^2/g 、さらに好ましくは、汎用タイヤでは100～200 m^2/g 、高性能タイヤでは150～240 m^2/g であることが望ましい。窒素吸着比表面積が6.5 m^2/g 未満であると無機化合物粉体が混入される時充分な耐摩耗性がとれなくなり好ましくない。また、ジブチルフタレート吸油量が90 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上、好ましくは、100～180 cm^3/g 、さらに好ましくは、汎用タイヤでは100～160 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 、高性能タイヤでは110～170 $\text{cm}^3/100\text{g}$ であることが望ましい。ジブチルフタレート吸油量が100 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 未満であると無機化合物粉体が混入される時充分な耐摩耗性がとれなくなり好ましくない。

【0015】カーボンブラックの配合量は、上記ゴム成分100重量部に対して、30～100重量部、好ましくは、50～80重量部である。また、カーボンブラックの粒径が10 μm 以下、好ましくは、0.05～5 μm 、さらに好ましくは、0.1～3 μm であることが必要である。該カーボンブラックの粒径が10 μm を越えると、タイヤトレッド用ゴムの耐破壊特性、特に耐摩耗性が極端に悪くなり好ましくない。本発明で用いる特に好ましいカーボンブラックとしては、チタントラック(TiO_2)、チタントラック($\text{TiO}_{2,1}$)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アタバルシャイト($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)等が挙げられる。なお、ケイ酸マグネシウムカルシウム(CaMgSiO_4)、ケイ酸マグネシウム(MgSiO_4)も本発明のカーボンブラックと同等の効果を発揮するものとなる。

くは、35～95重量部、さらに好ましくは、40～90重量部である。カーボンブラックの配合量が30重量部未満であると、耐摩耗性が不充分となり、100重量部を越えると、加工性（作業性）が悪化し好ましくない。

【0016】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、上記ゴム成分、無機化合物粉体、カーボンブラックを通常の加工装置、例えば、ロール、バンパリーミキサー、ニーダー等により混練することにより得られる。また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物においては、上記成分の他に、通常ゴム配合剤として使用される配合剤、例えば、プロセスオイル、加硫剤、老化防止剤等を適宜配合することができる。

【0017】

【実施例】次に、実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0018】（実施例1～3、比較例1～7）下記表1及び表2の配合处方（配合単位：重量部）に従い、硫黄及び加硫促進剤以外の配合剤と原料ゴム（天然ゴムとSBR）とをバンパリー型インターナルミキサーで混合し、得られたマスターbatchに硫黄と加硫促進剤をオーブンロール上で添加しタイヤトレッド用ゴム組成物を調製した。各タイヤトレッド用ゴム組成物について加工性（作業性）の評価試験を行った。次いで、空気入りタイヤのタイヤトレッドに実施例1～3及び比較例1～7のゴム組成物を使用して、ウェットスキッド性能、耐摩耗性等について評価試験を行った。これらの評価試験の結果を下記表1及び表2に示す。

【0019】各評価試験は、下記により行った。

① ウェットスキッド性能

湿润アスファルト路面にて、初速度40、60、80km/hrからの制動距離を測定し、各速度で比較例1を100（コントロール）とし、他の配合比については、下式比較例1の制動距離÷供試タイヤの制動距離×100にて指数を求め、その三水準の平均値にて指数表示した。従って、数値が大なる程良好である。

② 耐摩耗性

実車にて舗装路面を1万km走行後、残溝を測定し、トレッドが1mm摩耗するのに要する走行距離を相対比較し、比較例1を100（8000km/mmに相当）として指数表示した。指数が大きい程、耐摩耗性が良好なことを示す。

【0020】③ 低発熱性

低発熱性は、発熱試験により低発熱性指数で評価した。発熱試験は、東洋精機社製スペクトロメータ（動的歪振幅0.1%、周波数52Hz、測定温度25°C）を使用して、 $\tan \delta$ を求め、下記式により算出した。

$$\text{低発熱性指数} = (\text{比較例1の試験片の } \tan \delta) / (\text{供試試験片の } \tan \delta)$$

この低発熱性指数が大きい程、低発熱性が良好なことを示す。ゴム物性供試用サンプル（実施例1～3、比較例2～7）の加硫条件は、145°C、35分である。

④ 加工性（作業性）

ムーニー粘度により加工性を評価した。ムーニー粘度は、島津製作所製ムーニー粘度計を使用して、100°Cで測定した。試験法は、JIS K6300に準拠して行い、ML₁₊₄（1分予熱後、4分稼動後のムーニー粘度値）を求めた。指数が小さい程、加工性が良好なことを示す。

【0021】

30 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
天然ゴム	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
SBR1500	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
カーボンブラックA *1	60.0	60.0	60.0	60.0	10.0	60.0
アロマオイル	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ホワイトカーボン					50.0	20.0
ハードクレーA *2			20.0			
水酸化アルミニウム*3	20.0	15.0				
ウェットスキッド性能	130	120	120	100	115	107
耐摩耗性	96	97	98	100	95	101
低発熱性	101	100	100	100	102	70
加工性	100	100	100	100	50	60

*1 N339 [N₂吸着量9.3m²/g、DBP吸油量119ml/100g]

*2 エンゲルhardt社製、商品名(ASP-072)

*3 昭和電工社製、商品名(ハイジライト H-43)

【0022】

**【表2】

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
天然ゴム	50.0	50.0	50.0	50.0
SBR1500		50.0	50.0	50.0
SBR0202	50.0			
カーボンブラックA *1	60.0	60.0	60.0	
カーボンブラックB *4				60.0
アロマオイル	15.0	15.0	15.0	15.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0
硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤	1.2	1.2	1.2	1.2
老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0
水酸化アルミニウム*3				20.0
水酸化アルミニウム*5			20.0	
炭酸カルシウム *6		20.0		
ウェットスキッド性能	110	100	120	120
耐摩耗性	70	95	60	60
低発熱性	70	100	100	110
加工性	100	100	100	102

*1 N339 [N₂吸着量9.3m²/g、DBP吸油量119ml/100g]

*3 昭和電工社製、商品名(ハイジライト H-43)

*4 N326 [N₂吸着量8.5m²/g、DBP吸油量7.5ml/100g]

*5 昭和電工社製、商品名(ハイジライト H-21)

*6 白石カルシウム社製、商品名(ホワイトンSB)

【0023】〔上記表1及び表2の考察〕実施例1～3は、ゴム成分（天然ゴムとSBR）100重量部に対し、本発明範囲の特性値及び配合量を有する無機化合物粉体（クレー、水酸化アルミニウム）及びカーボンブラックを配合したタイヤトレッド用ゴム組成物であり、耐摩耗性、加工性を低下させることなく、また、低発熱性を維持せしめてウェットスキッド性能を著しく向上させることができることが判明した。これに対して、比較例1は、コントロールであり、比較例2及び3は、本発明の無機化合物粉体を使用しない場合、すなわち、シリカ（ホワイトカーボン）を使用した場合である。比較例2はシリカの配合量を多くした場合（50重量部）であり、この場合は耐摩耗性及び加工性が劣り、比較例3はシリカの配合量を少なくした場合（20重量部）であり、この場合は低発熱性及び加工性が劣ることが判明した。

【0024】比較例4は、ガラス転移温度が高いゴム成分（SBR）を使用した場合であり、耐摩耗性が劣り、また、表2で評価していないが低温性も劣り、比較例5

は、本発明の範囲外となる無機化合物粉体（炭酸カルシウム）を使用した場合であり、耐摩耗性が劣り、比較例6は、本発明の範囲外となる粒径が100μmとなる水酸化アルミニウムを使用した場合、比較例7は、本発明の範囲外となるカーボンブラックを使用した場合であり、これら比較例5～比較例7は共に耐摩耗性等が劣ることが判明した。

【0025】上記表1及び表2の結果から明らかなように、本発明の条件を満足する無機化合物粉体及び特定量のカーボンブラックを配合して初めて加工性（作業性）、耐摩耗性を低下させることなく、また、低発熱性を維持せしめてウェットスキッド性能を著しく向上させることができ、それぞれの各条件を部分的に満足しても本発明の目的は達成されないことが判明した。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、加工性、耐摩耗性を低下させることなく、また、低発熱性を維持せしめてウェットスキッド性能を著しく向上させることができるタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。